

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-206170

⑫ Int. Cl.

H 01 M 4/60
4/02

識別記号

庁内整理番号

2117-5H
8424-5H

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 二次電池ならびにその電極

⑮ 特願 昭60-47203

⑯ 出願 昭60(1985)3月9日

⑰ 発明者 平井 隆一 鎌倉市長谷2-7-3

⑰ 発明者 丸山 功 市原市椎津2585-11

⑰ 発明者 左近 義博 市原市五井1645

⑯ 出願人 丸善石油化学株式会社 東京都中央区八丁堀2丁目25番10号

⑰ 代理人 弁理士 加藤 孝

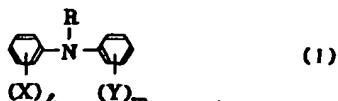
明細書

1. 発明の名称

二次電池ならびにその電極

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (1)



[ここでXおよびYは塩素、臭素、沃素、メチル基およびエチル基からなる群から独立に選択され、zおよびmは0～2の範囲で独立に選択された任意の整数、そしてRは水素、アルキル基、アルケニル基および基 $(Z)_n$

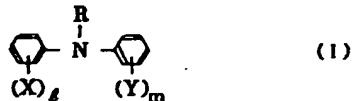
(Zは塩素、臭素、沃素、メチル基およびエチル基からなる群から選択され、そしてnは0～2の範囲の任意の整数)である。]で表わされるアミン類の重合体を少なくとも1つの電極に用いることを特徴とする電気化学的二次電池。

(2) 該アミン類が一般式 (1) におけるzおよびmが0で、Rが基である場合にはRも $(Z)_n$

0であるアミン類である特許請求の範囲第1項に記載の二次電池。

(3) 正極が該アミン類の重合体である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の二次電池。

(4) 一般式 (1)



[ここでXおよびYは塩素、臭素、沃素、メチル基およびエチル基からなる群から独立に選択され、zおよびmは0～2の範囲で独立に選択された任意の整数、そしてRは水素、アルキル基、アルケニル基および基 $(Z)_n$

(Zは塩素、臭素、沃素、メチル基およびエチル基からなる群から選択され、そしてnは0～2の範囲の任意の整数)である。]で表

わされるアミン類の重合体が電極構成材料であることを特徴とする電気化学的二次電池用電極。

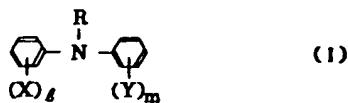
(5) 脱アミン類が一般式(1)における β および m が0で、Rが基である場合にはロも $(Z)_n$

0であるアミン類である特許請求の範囲第4項に記載の電極。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機高分子を電極材料とする電気化学的二次電池およびそれに用いる電極に係り、特に有機溶媒に可溶の熱可塑性高分子を電極材料に使用する点に特徴がある。さらに詳細には本発明は一般式(1)



(ここでXおよびYは塩素、臭素、沃素、メチル基およびエチル基からなる群から独立に選択

つエネルギー密度の高い新しい型の電池の開発が盛んになり、新しい材料を電極に応用する試みがなされている。

その結果、最近になって高分子化合物を電極とする新しい二次電池が開発されつつある。

本発明はこれらの新しい型の二次電池およびそれに用いる電極に関するものである。

(従来の技術)

高分子化合物を電極とする電池はドーピングという方法が見出されてはじめて実現した。本来絶縁体である高分子重合体にドーピングという操作で或る種の物質をドープすると電気伝導性が著しく向上し、半導体または良導体の領域の電気伝導性を示す高分子重合体が最近相次いで見出された。これらの例としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリチオフエンおよびポリビロール等が挙げられる。またドーピング操作の方法は一般に次の2つの方法が採用されている。

(1) 高分子重合体とドーパントを気相、液相ま

され、 β および m は0~2の範囲で独立に選択された任意の整数、そしてRは水素、アルキル基、アルケニル基および基(乙は塩素、 $(Z)_n$)

臭素、沃素、メチル基およびエチル基からなる群から選択され、そしてロは0~2の範囲の任意の整数)である。]で表わされるアミン類の重合体が電極構成材料であることを特徴とする電気化学的二次電池用電極ならびにその電極を少なくとも1つの電極として用いることからなる電気化学的二次電池に関するものである。

具体的な例を挙げれば、ジフェニルアミン、トリフェニルアミンおよび/またはこれらの誘導体を重合または共重合せしめることにより得られる重合体または共重合体からなる二次電池用電極およびそれを用いた二次電池に関するものである。

公害問題およびエネルギー問題が重要視されるにつれて無公害の電気自動車等の開発に対する期待が高まっている。これに対応して軽量か

たは固相で接触または混合する方法でドーパントとしてルイス酸性を示す物質(例えば I_2 、 PF_5 、 SO_3 、 FeCl_3 等)およびアルカリ金属(Li、Na、K等)を用いる化学ドーピング。

(2) 高分子重合体を電解質と液相または固相で接触させ、高分子重合体に正または負の電圧を加えて、電解質のイオン解離によつて生じたカチオンまたはアニオンをドープする電気化学的ドーピング法。

以上の2つの方法の内(2)の電気化学的なドーピングと脱ドーピングは可逆的に繰り返し行なうことが出来、これが二次電池の充電および放電に対応する。

前記したように、可逆的な電気化学的ドーピング現象を応用した新しいタイプの二次電池が最近相次いで発明された。

例えば、ポリアセチレンを主体とする電極を用いる二次電池(特開昭56-136469、特開昭57-121168等)、ポリバラフエ

ニレンを主体とする電極を用いる二次電池(特開昭58-112271等)およびポリチオフエンを主体とする電極を用いる二次電池(特開昭57-197759等)がある。

(解決しようとする問題点)

本発明者らは有機高分子電池が容量で高いエネルギー密度を有し得て、しかもカドミウム、水銀、鉛等の重金属を用いない点で公害の危険が無く、不要となつた電極は容易に燃却処分することが可能であり、将来の二次電池としての有用性に着目し、さらに新しい型の高分子電池を開発すべく鋭意研究を続けた。

従来公知の高分子電池の材料としては主鎖が電子共役系構造であるポリアセチレン、ポリエニレン、^{ポリチオ}ポリチオジル等が検討されてきたが、これらの物質は加熱しても溶融せず、また加熱下では容易に酸化劣化を受け易いものもあり通常の熱可塑性樹脂の様な成形方法によつて成形することが困難なものが多かつた。またこれらの物質を溶解する溶媒も殆んど見出されて

された任意の整数、そしてRは水素、アルキル基、アルケニル基および $\text{--}\text{C}\text{=}\text{C}\text{--}$ 基(Z)基(n)

水素、沃素、メチル基およびエチル基からなる群から選択され、そしてnは0~2の範囲の任意の整数)である。]で表わされるアミン類の重合体が電極構成材料であることを特徴とする電気化学的二次電池用電極ならびにその電極を少なくとも1つの電極として用いることからなる電気化学的二次電池に存する。

本発明で電極材料に使用する高分子重合体は上記の要旨からも明らかのように、上記の一般式(I)で表わされるアミン類の重合体であり、好ましくは一般式(I)におけるnおよびmが0で、Rが $\text{--}\text{C}\text{=}\text{C}\text{--}$ 基である場合にはnも0である(Z)n

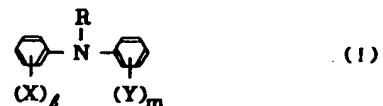
アミン類の重合体である。ここでアミン類の重合体とは一般式(I)で表わされるアミン類の水素重合体のみならず、一般式(I)で表わされる2種以上のアミン類の共重合体をも含む。これ

いない。従つて、高分子材料の利点の1つとされているそれを用いる材料の生産性が非常に低い。

本発明の第1の目的は、この様な欠点を克服した高分子重合体からなる電極ならびにそれを用いる二次電池を与えることである。本発明の第2の目的は、重金属公害の問題が無く、不要時には容易に燃却処分が可能である電極およびそれを用いる二次電池を与えることである。本発明の第3の目的は、従来公知の高分子電池に比べ取り扱いが容易で高性能の電極およびそれを用いる電池を与えることである。

(問題点を解決するための手段)

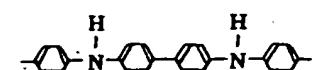
すなわち、本発明の要旨は、一般式(I)



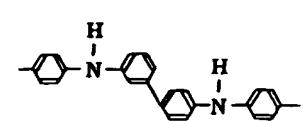
[ここでXおよびYは塩素、臭素、沃素、メチル基およびエチル基からなる群から独立に選択され、sおよびmは0~2の範囲で独立に選択

らの重合体そのものはすでに公知であつて、例えば一般式(I)で表わされる化合物を塩化第二鉄等のルイス酸触媒を用いてフリーデルクラフト反応により重合するか、または電解重合する等して得ることができる。生成した高分子は一般式(I)の化合物から少なくとも2つの水素が脱離して生じた残基の再結合の繰り返し構造を有し、そしてこの水素の脱離はほとんどエチル核の水素の脱離であることが確かめられている。

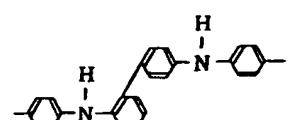
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE,
PART A-1, 10巻, 553頁(1972年)
によればジフェニルアミンおよびトリフェニルアミンを重合せしめることにより得られる重合体の構造は夫々例えば以下の如き構造を含むものとされている。これらの構造式から明らかに、本発明で電極構成材料として用いる重合体は従来のポリアセチレン等の電極材料に共通に認められる長い距離に亘つて移動し得る共役系電子を全く持たないことである。



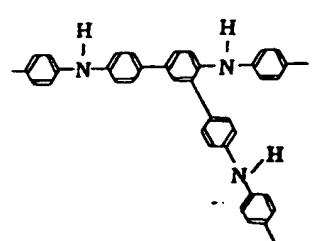
(1)



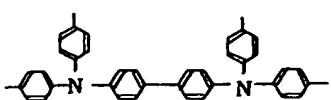
(2)



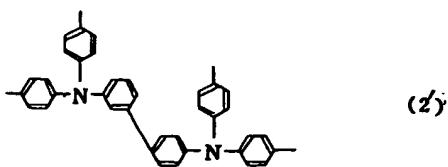
(3)



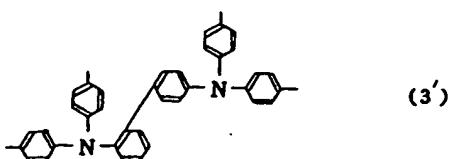
(4)



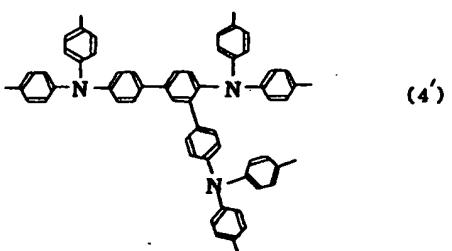
(1')



(2')



(3')



(4')

上記の(1)～(4')の式は、1つの重合体においてはそのどれか1つの式が繰り返し現われることを意味するものではなく、ジフェニルアミンを用いた場合には(1)～(4)の構造が、トリフェニルアミンを用いた場合には(1')～(4')の構造が、そして両者を併用した場合には(1)～(4')の構造が混在して現われ得ることを示すものと理解すべきである。また、(1')～(4')の式においては、トリフェニルアミンのNに結合しているフェニル基がすべてフェニレン基に変つて重合體となつてゐるものとして示されているが、これは理想的な場合であり、一般的の重合条件においてはNに結合している3個目のフェニル基の一部若しくは大部分は未反応のままフェニル基として残つてゐる。

本発明で用いる上記の高分子重合体は熱可塑性の高分子重合体であり、その構造は上記の(1)～(4)の構造のいずれか1つが繰り返し現われることを意味するものではなく、ジフェニルアミンを用いた場合には(1)～(4)の構造が、トリフェニルアミンを用いた場合には(1')～(4')の構造が、そして両者を併用した場合には(1)～(4')の構造が混在して現われ得ることを示すものと理解すべきである。また、(1')～(4')の式においては、トリフェニルアミンのNに結合しているフェニル基がすべてフェニレン基に変つて重合體となつてゐるものとして示されているが、これは理想的な場合であり、一般的の重合条件においてはNに結合している3個目のフェニル基の一部若しくは大部分は未反応のままフェニル基として残つてゐる。

本発明で用いる上記の高分子重合体は熱可塑性の高分子重合体であり、その構造は上記の(1)～(4)の構造のいずれか1つが繰り返し現われることを意味するものではなく、ジフェニルアミンを用いた場合には(1)～(4)の構造が、トリフェニルアミンを用いた場合には(1')～(4')の構造が、そして両者を併用した場合には(1)～(4')の構造が混在して現われ得ることを示すものと理解すべきである。また、(1')～(4')の式においては、トリフェニルアミンのNに結合しているフェニル基がすべてフェニレン基に変つて重合體となつてゐるものとして示されているが、これは理想的な場合であり、一般的の重合条件においてはNに結合している3個目のフェニル基の一部若しくは大部分は未反応のままフェニル基として残つてゐる。

せた場合、あるいは重合度のあまり高くない重合体は熱可塑性を示し、また溶媒に可溶である。

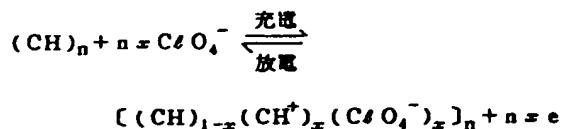
この極薄フィルムに金属を蒸着などにより付着させることにより、あるいは炭素繊維または紙の如き導電性繊維材料に上記重合体溶液を含浸せしめることにより、電気抵抗の小さい表面積の大きい極薄または薄い電極が得られ、これを用いて電極間距離の小さい内部抵抗の低い電池を製作することも可能となる。

本発明による電池は前記した2種のドーピング方法の内後者の電気化学的ドーピングの原理を応用したものである。勿論、本発明において

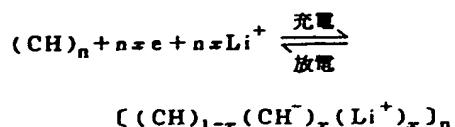
ポリアセチレンを正負両極に用いた場合の正極における反応は電解質（塩）の解離によつて生じたアニオンのポリアセチレンへの取り込み（ドーピング）による充電反応とアニオンの放出（脱ドーピング）による放電反応であり、負極における反応はカチオンの取り込みによる充電反応とカチオンの放出による放電反応である。

ポリアセチレンを $(CH)_n$ で示し電解質として過塩素酸リチウム ($LiC_6O_4^-$) を用いた場合の反応式は

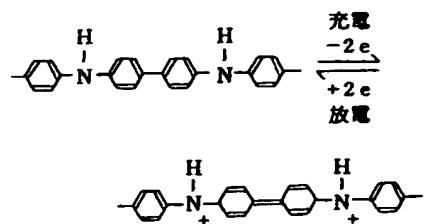
正極反応



負極反応



おらず、以下の説明によつて本発明は何等拘束されるものではないが、本発明者らは次の如き機構で電極として働くものと一応考えている。すなわち、正極においては、充放電過程で次の反応が起こつていると考えられる。ポリジフェニルアミンを例にとれば



である。

充電過程では、上の式で生じた N^+ カチオンと過塩素酸アニオン ($C_6O_4^-$) の相互作用でドーピングが起こり、放電過程では逆反応が起こるものと考えられる。

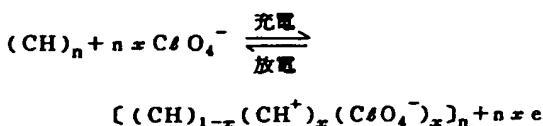
負極として正極と同一の物質を用いた場合の負極での反応は、充電時にはリチウムが重合体の分子間、特にベンゼン環とベンゼン環の間に

である。

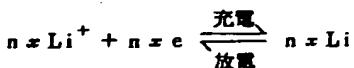
このように電気化学的に酸化または還元され得る高分子重合体は二次電池の正極または負極として機能するので、ポリアセチレン電極以外の負極または正極と組合わせることは勿論、両極ともにポリアセチレンを用いても二次電池を構成することができる。

一方、正極にポリアセチレン、負極にリチウムを使用した場合の正負両極における反応式はそれそれ以下の式で示される。

正極反応



負極反応



本発明で用いるアミン類の重合体が電極として作用するその機構は未だ詳細に解明されては

挿入する（インターラーション）ものと推測される。勿論、負極として金属材料を用いる場合には、負極上に金属リチウムが析出することにより作用する。過塩素酸リチウム以外の電解質を用いた場合も同様に考えられる。

本発明で用いる高分子化合物は正負いずれの極にも使用することができる。いずれか一方の極に本発明の電極を用いる場合には正極として用いるのが良く、この場合充放電の繰り返し性、充放電クーロン効率および充電状態における保存性および放電時の平坦性が特に優れている。

電池の組立てに当り内部抵抗を少なくするために本発明による高分子化合物に金属板、金属網、グラファイト、カーボン繊維等の補助集電体を裏張りないしは共存させることが好ましい。

本発明の電池で電気化学的にドープする際のドーベントとしての電解質としては各種の電解質を用いることができ、たとえば過塩素酸リチウム、 $LiBF_4$ 、テトラアルキルアンモニウムバーコロレート、 $LiPF_6$ などが用いられる。

またこれらの電解質を溶解する非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、ジクロロメタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。用いる電極がどちらも水に対して安定である場合には水も媒体として用い得て、この場合にはドーバントとしてヨウ化カリなど広い範囲の電解質が採用され得る。陰極として金属材料を用いる場合にはリチウムを用いるのが通常であるが、特にリチウムに限定されるものではなく、用いる電解質によつては亜鉛、アルミニウムなど他の金属、場合によつては炭素とすることも可能である。

本発明の電池において負極として金属リチウムを使用する場合には、電池をアルゴン雰囲気下に保つことが必要である。負極の材料および用いる電解質の種類によつてはそれ以外の雰囲気も使用可能であるが、一般にはアルゴン雰囲気の使用が確実である。

本発明の電池は、電極材料1kg当たりのエネルギー密度(出力)が150～200ワット。

第1図は本実施例で用いた電池の構成を示した概略説明図であり、第2図はその展開図である。

1および9は集電端子、2および8は集電体(何れも 12×17 mmの長方形で厚さ0.31mm)、3および6はガラス繊維戸紙で中央に 10×15 mmの長方形の窓を開け、その中に 100mg のポリジフェニルアミン(4および7)を充填したもの、5はガラス繊維戸紙隔膜をそれぞれ表わす。10はテフロン板、そして11は直径が3.2mmのポリエチレン製容器である。テフロン板10を設けた目的は電池の各層の接觸を良好かつ均一にするために上からスクリューで押えた力を全体に分散させるため、および金属性のスクリューが直接に電池に触れないようにするためのものである。

電池を組立てた後、上部より押えつけたまゝの状態で、過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液(1モル/l)を3ml加え10のテフロン板が長るようした後に充放電試験

時の高い水準で使用することができる。このエネルギー密度は著名なポリアセチレン電池のエネルギー密度200～300ワット・時/kgには若干及ばないものの、かなり高いエネルギー密度である。そして本発明の電極材料は熱可塑性、溶媒可溶性であり、複雑な構造の成型品、あるいは薄膜等希望する任意の形状に容易に成型し得ることを考えると、その利用価値は極めて高い。

(実施例)

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、これらは単に例示であつて本発明を制限するものではない。

実施例1

電極材料として本発明における高分子重合体の微粉末、集電体としてカーボンを主体とした繊維(日本カーボン製、商品名カーボロン)および隔膜としてガラス繊維戸紙を用いて第1図および第2図に示す様なサンドイッチ構造の電池を組立てた。

を行なつた。尚、電池の組立ておよび充放電試験等はすべてアルゴン雰囲気下で行なつた。

集電端子の両端に1.0mAの定電流を60分間流し続けて充電し、その後0.5mAの定電流で放電を行ない端子電圧が1.0Vになつたところで放電を停止した。このサイクルを10回繰り返すことにより以下に示す結果を得た。尚、10回目のサイクルを例にとり説明すると、充電開始直後に端子電圧は3.1Vを示したが徐々に上昇し60分後3.8Vになつたところで充電を停止して放電を行なつた。放電開始直後の端子電圧は3.3Vであつたが徐々に低下して87分後に1.0Vとなつたところで放電を停止した。

サイ クル	充電		放電		充放電 クーロン 効率 (%)
	初期電圧 (V)	最終電圧 (V)	初期電圧 (V)	平坦部 最終電圧 (V)	
1	3.0	3.3	3.0	2.3	28
2	2.8	3.4	3.2	2.5	58
3	2.8	3.4	3.2	2.5	66
4	2.8	3.4	3.2	2.5	68
6	2.8	3.5	3.2	2.2	67
8	2.9	3.7	3.3	2.1	71
10	3.1	3.8	3.3	2.1	73

本実施例において使用したポリジフェニルアミンは JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A-1, 10巻, 553頁(1972年)に従つて合成したものであり、塩化第2鉄を触媒としてジフェニルアミンを重合することにより得たものであり、緑灰色の固体である。

実施例2

実施例1において正極にポリジフェニルアミンの粉末100mgおよび負極にリチウム箔(10

×15mmの長方形で0.2mmの厚さのもの)を使用した以外は実施例1と同様の電池を組立てて充放電試験を行なつた。1mAの定電流で60分間充電し、0.5mAの定電流で端子電圧が1.0Vになるまで放電するサイクルを26回繰り返すことにより以下の結果を得た。第25回目のサイクルを例にとり説明すると、端子電圧は充電開始直後の3.1Vから徐々に上昇し60分後3.4Vに達したところで放電過程に入り放電開始直後の3.4Vから徐々に低下して放電開始から106分後に2.8Vになつた後に、急激に低下して放電開始後117分で1.0Vに達したところで放電を停止した。26回目のサイクルは1.0mAの定電流で60分間充電した後に72時間放置してから0.5mAの定電流で放電を行なつた。

サイ クル	充電		放電		充放電 クーロン 効率 (%)
	初期電圧 (V)	最終電圧 (V)	初期電圧 (V)	平坦部 最終電圧 (V)	
1	3.1	3.2	3.3	3.1	66
2	2.9	3.2	3.3	3.0	73
5	2.9	3.3	3.3	2.9	82
10	3.2	3.5	3.2	2.8	91
15	3.2	3.5	3.3	2.8	93
20	3.1	3.4	3.3	2.8	93
25	3.1	3.4	3.4	2.8	98
26	3.0	3.4	3.1	2.8	58

実施例3

実施例1において100mgのポリジフェニルアミンの代りに50mgのポリトリフェニルアミンを使用した以外は実施例1と同様の電池を組立てて充放電試験を行なつた。充放電サイクルを10回繰り返すことにより以下の結果を得た。尚、10回目の充放電サイクルを例にとり説明すると、端子電圧は充電開始直後には3.4Vを

示したが徐々に上昇し60分後に4.0Vとなり、放電過程に入った直後には3.5Vであったが放電開始67分後に2.5Vとなり、その後急激に低下し放電開始73分後に1.0Vになつたところで放電を停止した。

サイ クル	充電		放電		充放電 クーロン 効率 (%)
	初期電圧 (V)	最終電圧 (V)	初期電圧 (V)	平坦部 最終電圧 (V)	
1	3.1	3.5	3.2	2.9	38
2	3.0	3.7	3.4	3.0	54
4	3.2	3.8	3.4	2.9	55
6	3.3	3.9	3.5	2.8	59
8	3.3	4.0	3.5	2.7	63
10	3.4	4.0	3.5	2.5	61

本実施例において用いたポリトリフェニルアミンは JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A-1, 7巻, 3229頁(1969年)に従つて合成したものであり、ポリジフェニル

アミンと同様に塩化第2鉄を触媒としてトリフェニルアミンを重合することにより得たものであり、緑灰色の固体である。

実施例4

実施例2においてポリジフェニルアミンの粉末100mgの代りにポリトリフェニルアミンの粉末50mgを使用した以外は実施例2と同様の電池を組立て充放電試験を行なつた。1.0mAの定電流で60分間充電した後に0.5mAの定電流で放電を行ない端子電圧が1.0Vになつたところで放電を停止した。この様なサイクルを28回繰り返すことにより以下の結果を得た。第28回目のサイクルを例にとり説明すると端子電圧は充電開始直後には4.3Vを示したが徐々に上昇し60分後に4.6Vになつたところで充電を停止して放電を開始した。放電開始直後の端子電圧は3.5Vを示したが徐々に低下して放電開始58分後に3.0Vとなつた後に1.7Vまで急激に低下した。その後は徐々に低下を続け放電開始117分後に1.0Vに達したところ

で放電を停止した。

サイ クル	充電		放電		充放電 クーロン 効率 (%)
	初期電圧 (V)	最終電圧 (V)	初期電圧 (V)	平坦部 最終電圧 (V)	
1	4.3	4.3	3.3	—	38
2	4.2	4.3	3.4	3.0	53
5	4.2	4.4	3.5	3.2	73
10	4.2	4.4	3.5	3.2	89
15	4.3	4.5	3.5	3.1	83
20	4.3	4.6	3.5	3.0	90
25	4.3	4.6	3.4	3.0	92
28	4.3	4.6	3.5	3.0	98

実施例5

カーボンを主体とした複雑紙(20×165mmの長方形で両端に5×5mmの端子がついている)に0.105gのポリジフェニルアミンを含むジメチルフォルムアミド溶液4mLを含浸させた後に、ジメチルフォルムアミドを蒸発させて

完全に除去して正極に使用した。負極には正極と同じ大きさで同じ型のアルミ箔を使用した。正極と負極が直接に接しないよう20×165mmの長方形の2枚のガラス複雑紙を隔膜として使用した。正極、ガラス複雑紙、負極およびガラス複雑紙をこの順序で重ね合せた。この状態を第3図に模式的に示した。正極12、ガラス複雑紙隔膜13、負極14およびガラス複雑紙隔膜15は、実際には積み重ねられているけれども、第3図では作図の都合上少しづつ位置をずらして示してある。次に全体を円柱状に丸め込んだ後内径18mm、高さ25mmの円筒型のガラス容器内にそう入して電池を組立てた。次にこの容器内に過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液(1モル/L)を5.5mL加えた後に充放電試験を行なつた。

正極および負極端子に2~20mAの定電流を10~60分間流し続けて充電した。このようなサイクルを100回繰り返すことにより下表のような結果が得られた。91回目のサイク

ルにおいては自己放電のテストを行なつた。

20時間(1,200分)放置後のクーロン効率は84.5%であり自己放電は少ない。正および負極を短絡させたときに得られる短絡電流は80mAであつた。

サイクル	充電				休止	放電				充放電 クーロン 効率 (%)	
	電流 (mA)	時間 (分)	初期電圧 (V)	平坦部 最終電圧 (V)		電流 (mA)	時間 (分)	初期電圧 (V)	平坦部 最終電圧 (V)		
1	2.0	10.0	3.3	3.3	—	1.0	14.0	3.0	2.8	1.0	70.0
2	3.0	30.0	3.3	3.4	—	2.0	29.0	3.0	2.7	1.0	64.5
4	5.0	60.0	3.4	3.6	—	5.0	34.2	2.9	2.5	1.0	57.0
12	5.0	60.0	3.4	3.7	—	5.0	43.0	3.2	2.5	1.0	71.6
13	7.0	60.0	3.5	3.8	—	7.0	35.0	3.1	2.4	1.0	58.3
15	10.0	40.0	3.7	4.0	—	10.0	27.5	3.0	2.2	1.0	68.8
16	7.0	60.0	3.5	3.8	—	10.0	28.0	3.0	2.2	1.0	66.7
34	7.0	60.0	3.6	4.2	—	7.0	51.0	3.3	2.5	1.0	85.0
35	7.0	40.0	3.6	3.9	20.0	7.0	35.0	3.2	2.6	1.0	87.5
49	7.0	40.0	3.6	4.0	—	7.0	37.0	3.3	2.5	1.0	92.5
55	20.0	15.0	4.2	6.0	5.0	20.0	13.0	2.4	2.2	1.0	65.0
60	5.0	20.0	3.5	3.7	10.0	5.0	17.5	3.0	2.8	1.0	87.5
70	5.0	20.0	3.7	3.8	10.0	5.0	18.0	3.2	3.0	1.0	90.0
80	5.0	20.0	3.8	4.2	10.0	5.0	18.0	3.2	3.1	1.0	90.0
91	5.0	20.0	3.7	3.8	120.0	2.0	42.25	3.3	3.1	1.0	84.5
100	5.0	30.0	3.6	3.8	10.0	2.0	68.0	3.3	3.0	0.0	91.0

* 放電停止電圧：停止電圧 1.0 V とは放電の際の電圧が 1.0 V 迄低下した後に次の充電過程に入ることを示す。

(発明の効果)

本発明の電極ならびに電池の電極材料である高分子重合体は、従来公知の高分子電池の材料より熱可塑性を有し、また溶媒に可溶であるため成型性に優れ薄膜を得ることも容易であるため紙コンデンサ状の構造として小容積でありながら瞬発力のある電池とか、構造体の表面に貼着することによつて大容量でありながら電池の設置空間を実質的に要さない電池あるいは小さい容積に歯状ないしはパリコン状の複雑な構造を有する電池等広い範囲の応用が可能である。また本発明の電池および電極は重金属公害の心配がなく、不要となれば容易に燃却処分できる。

4. 図面の簡単な説明

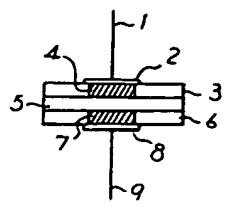
第1図は本実施例で用いた電池の構成を示した概略説明図であり、第2図はその展開図であり、そして第3図は実施例5で用いた電極を抜いた状態での構造を示す模式的に示した説明図である。

1, 9—集電端子、 2, 8—集電体、
3, 6—ガラス繊維戸紙、 4, 7—電極材料、
5—ガラス繊維戸紙隔膜、 10—テフロン板、
11—容器、 12—正極、 13, 15—ガラス繊維戸紙隔膜、 14—負極。

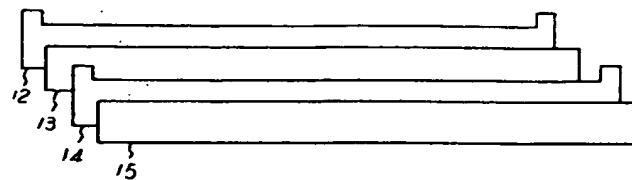
特許出願人 丸善石油化学株式会社

代理人 弁理士 加藤 孝

第1図



第3図



第2図

